

УДК: 535.33/34:539.194:547.455

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ ЭПОКСИСАХАРИДОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ЧАСТОТ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ**© 2009 М.В. Королевич<sup>1\*</sup>, С.Г. Кириллова<sup>1</sup>, В.Н. Пиоттух-Пелецкий<sup>2</sup>, В.М. Андрианов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 15 апреля 2008 г.

Впервые проведено детальное отнесение полос поглощения в ИК спектрах метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галогекопиранозидов и метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозидов на основе полного расчета частот и абсолютных интенсивностей нормальных колебаний молекул и их сопоставления с соответствующими экспериментальными значениями. Проанализировано влияние эпоксигруппы на полосы, характерные для пиранозного кольца. Исследована характеристичность спектральных признаков оксиметильного замещения гидроксильной группы и оксиранового цикла.

**Ключевые слова:** эпоксисахариды, ИК спектроскопия, анализ нормальных колебаний, абсолютные ИК интенсивности, интерпретация ИК спектра.

Установление достаточно надежных спектроструктурных корреляций для сахаридов и их производных представляет, как известно, чрезвычайно трудную задачу, требующую проведения полного расчета частот и интенсивностей колебаний молекул этих соединений. Успех исследования во многом предопределяется правильным выбором методики расчета, а также грамотным построением моделей, которые закладываются в основу расчета. В предыдущих работах [1–6] выполнено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование ИК спектров метил- и нитропроизводных моносахаридов в рамках комбинированного подхода [7, 8], сочетающего классический расчет частот нормальных колебаний в приближении валентного силового поля молекулы с квантово-химической оценкой интенсивностей с привлечением метода CNDO/2. Как свидетельствует накопленный опыт, такое сочетание методов является взаимодополняющим и весьма удачным для исследования колебательных спектров и структуры производных моносахаридов. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеют большие предсказательные возможности и позволяют получить необходимые для практики спектроструктурные зависимости. Настоящая работа начинает цикл исследований соединений данного класса в рамках аналогичного комбинированного подхода, но с использованием метода молекулярной механики для расчета частот нормальных колебаний.

Объектами исследования данной работы являются 2,3- и 3,4-ангидропиранозиды, молекулы, наиболее часто встречающиеся при химических изменениях углеводов.

Эпоксисахариды, или ангидропроизводные сахаридов, как промежуточные соединения присутствуют в химических реакциях, лежащих в основе синтеза многих углеводов медицинского и технического назначения [9]. Они находятся в динамически равновесных смесях, которые представляют собой растворенные в воде сахара, и участвуют в сложных биологических процессах [9–15]. Ход реакций с участием этих молекул в значительной степени определяет-

\* E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by; piottukh@nioch.nsc.ru

ся стерическими факторами — конформацией пиранозного цикла, представляющего собой "остов" молекул, ориентацией оксиранового цикла и боковых групп относительно его плоскости.

Наличие жесткого оксиранового цикла в альдопиранозах может привести к конформационным переходам пиранозного цикла, маловероятным при обычных условиях [16], но вероятность которых в бициклических структурах с общей химической связью значительно увеличивается [14]. Шестиатомные пиранозные циклы большинства альдопираноз, как установил Ривс [16], обычно принимают конформацию *кресла*. Достаточно сильные взаимодействия между заместителями гидроксильных групп могут привести к его деформации. В результате в 2,3- и 3,4-ангидропиранозидах шестиатомный цикл принимает одну из возможных конформаций *полукресла* [17, 18]. Методом рентгеноструктурного анализа эпоксисахаридов в кристаллическом состоянии обнаружены гибридные конформации, отличные от формы *полукресла* [19—25], которые намного менее выгодны, чем обычная форма *кресла*, характерная для D-альдопираноз.

Конформационный анализ метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида и метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галогексопиранозида показал [26—28], что пиранозный цикл этих молекул может принимать конформации, близкие к формам *полукресла*, *софы*, *лодки*, *скрученной лодки* и к *твист-форме*:



Установление спектроскопических корреляций для совокупности возможных конформеров исследуемых эпоксисахаридов может дать очень важную информацию для детального изучения реакций с участием ангидросахаров. Зная возможные конформации эпоксисахаридов и их относительные энергии, можно предсказывать конечные продукты и скорость исследуемых реакций [12]. Результаты моделирования спектральных кривых поглощения для всех промежуточных форм эпоксипиранозного цикла могут быть использованы для контроля течения химических реакций с помощью метода колебательной спектроскопии. Это имеет важное практическое значение для направленного синтеза соединений с заданным комплексом свойств.

В [29—35] для выяснения влияния конформации скелетной основы молекул эпоксисахаридов на частоты и формы нормальных колебаний проведен сравнительный теоретический анализ частот, форм и распределения потенциальной энергии (РПЭ) нормальных колебаний конформеров молекул метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида и метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галогексопиранозида. Показано, что изменение структуры молекулы приводит к сдвигам частот и искажениям форм нормальных колебаний практически во всей рассматриваемой спектральной области  $1500\text{—}400\text{ см}^{-1}$ .

Цель данной работы состоит в проведении отнесения экспериментальных полос поглощения в ИК спектрах метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галогексопиранозида (Т) и метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида (R) на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний молекул. Результаты, полученные при достижении соответствия теоретических и экспериментальных кривых поглощения, позволят создать базис для дальнейших спектроскопических исследований конформационных свойств эпоксисахаридов.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выполнения поставленной задачи создана новая версия комплекса программ [8] теоретического моделирования ИК спектров органических соединений, реализующая алгоритм согласованного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний многоатомных молекул с использованием соответственно методов молекулярной механики и квантовой химии. Алгоритм расчета интенсивностей, как и в предыдущей версии (при использовании приближения валентного силового поля), сводится к вычислению производных от матрицы  $P$  электронной плотности по декартовым смещениям атомов, матрицы производных  $\|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|$  от декартовых

смещений атомов по нормальным координатам и перемножению полученных матриц. В основе алгоритма лежит удобное для программирования матричное выражение для производной от дипольного момента молекулы по нормальной координате, полученное исходя из выражения для дипольного момента в методе CNDO/2 [ 7 ]:

$$\left\| \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i} \right\| = \left( 4,8 |Z'| - 4,8 |R| \left| \frac{\partial q}{\partial r} \right| - 7,337 |\zeta^{-1}| \left| \frac{\partial P}{\partial r} \right| \right) \|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|,$$

где  $|Z'|$  — матрица, содержащая значения зарядов  $Z'_A$ , локализованных на ядрах атомов ( $Z'_A = Z_A - P_{AA}$ ,  $Z_A$  — заряд остова атома A,  $P_{AA}$  — плотность электронного заряда на атоме A);  $|R|$  — матрица декартовых составляющих радиус-векторов ядер атомов в положении равновесия;  $\zeta$  — орбитальные экспоненты атомов;  $\left| \frac{\partial q}{\partial r} \right|$  и  $\left| \frac{\partial P}{\partial r} \right|$  — матрицы производных по декартовым смещениям атомов от плотностей электронного заряда на атомах и от недиагональных элементов матрицы плотности  $P_{2s(A), 2p_k(A)}$  ( $k = x, y, z$ ) соответственно. Элементы матриц  $\left| \frac{\partial q}{\partial r} \right|$  и  $\left| \frac{\partial P}{\partial r} \right|$  рассчитываются методом CNDO/2 путем численного дифференцирования. Столбец  $\|\partial \mathbf{r} / \partial Q_i\|$  определяется при решении прямой механической задачи о колебаниях молекулы (в данной работе методом молекулярной механики).

При решении прямой спектральной задачи для расчета смещений атомов в декартовых координатах в каждом нормальном колебании в рамках метода молекулярной механики, необходимых для расчета абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения, потенциальную энергию молекулы, являющуюся функцией ее геометрических параметров, в настоящей работе представляли в виде

$$U = U_{\text{св}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{нев}},$$

где  $U_{\text{св}}$  — энергия растяжения связей;  $U_{\text{угл}}$  — энергия деформации валентных углов;  $U_{\text{торс}}$  — торсионная энергия;  $U_{\text{нев}}$  — энергия невалентных взаимодействий.

Энергию растяжения связей задавали в гуковском приближении

$$U_{\text{св}} = 1/2 \sum K_{q_i} (q_i - q_i^{(0)})^2,$$

где  $q_i$  и  $q_i^{(0)}$  — соответственно длина и равновесная длина  $i$ -й связи;  $K_{q_i}$  — коэффициент растяжения  $i$ -й связи. Аналогичное выражение использовали и для энергии деформации валентных углов:

$$U_{\text{угл}} = 1/2 \sum K_{\alpha_i} (\alpha_i - \alpha_i^{(0)})^2,$$

где  $\alpha_i$  — величина  $i$ -го валентного угла;  $\alpha_i^{(0)}$  — равновесная величина валентного угла; суммирование ведется по всем валентным углам. Коэффициенты растяжения связей  $K_{q_i}$  и коэффициенты деформации валентных углов  $K_{\alpha_i}$ , а также значения равновесных длин связей подбирали эмпирически (по данным инфракрасных спектров, а также по данным рентгеноструктурного анализа).

Торсионную энергию записывали в виде

$$U_{\text{торс}} = 1/2 \cdot U_0 \sum (1 + \cos 3\varphi_j),$$

где  $U_0$  — эмпирическая постоянная.

Невалентные взаимодействия описывали трехпараметровыми потенциалами Букингема с константами Дашевского [ 36 ]:

$$U_{\text{нев}} = -M_{ij} / r^6 + N_{ij} \exp(-q_{ij}r),$$

где  $r$  — расстояние между атомами;  $M_{ij}$ ,  $N_{ij}$  и  $q_{ij}$  — параметры потенциала.

Устойчивую конформацию молекулы определяли минимизацией ее потенциальной энергии полноматричным методом Ньютона—Рафсона [37], требующим вычисления вторых производных потенциальной энергии молекулы по независимым (декартовым) координатам. Одновременно с определением устойчивой структуры молекулы вычисляли матрицу вторых производных, элементы  $F_{ij}$  которой являются динамическими коэффициентами в вековом уравнении, дающем решение колебательной задачи:

$$|F_{ij} - m_i \delta_{ij} (2\pi\nu_i)^2| = 0,$$

где  $m_i$  — масса  $i$ -го атома;  $\nu_i$  — частота  $i$ -го нормального колебания;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

Абсолютные интенсивности колебаний рассчитывали по формуле  $A_i^{\text{расч}} = \frac{\pi N_A}{3c} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0^2$ ,

где  $N_A$  — число Авогадро;  $c$  — скорость света,  $i$  — номер колебания. Эти величины соответствуют экспериментальным интегральным интенсивностям полос поглощения в ИК спектре

$A_i^{\text{экс}} = \frac{1}{C\ell} \int \ln \left( \frac{J_0}{J} \right) \delta\nu_i$ , где  $C$  — концентрация вещества,  $\ell$  — толщина поглощающего слоя.

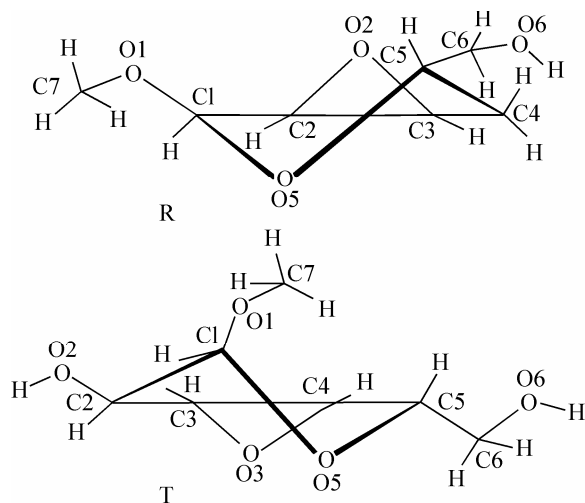
Теоретическую спектральную кривую оптической плотности  $D^{\text{расч}}(\nu)$  в расчете на один моль вещества и единицу оптического пути моделировали как сумму полос гауссовой формы по теоретически рассчитанным абсолютным интенсивностям и заданным полуширинам, которые качественно оценивали на основании экспериментального спектра:

$$D^{\text{расч}}(\nu) = \sum_i G^i(\nu) = \sum_i \frac{A_i^{\text{расч}}}{1,06 p_i} \exp \left[ - \frac{\ln 2 (\nu - \nu_{0i})^2}{\left( \frac{p_i}{2} \right)^2} \right],$$

где  $\nu_{0i}$  — частота в максимуме полосы;  $p_i$  — полуширина; индекс  $i$  обозначает  $i$ -е нормальное колебание. Полуширину полос полагали равной  $15 \text{ см}^{-1}$ , в некоторых случаях она принимала значения от  $10$  до  $25 \text{ см}^{-1}$ .

Отнесение экспериментальных полос и интерпретация наблюдаемого ИК спектра [34, 38] выполнены на основе сопоставления наблюдаемых частот  $\nu^{\text{экс}}$  с частотами нормальных колебаний  $\nu^{\text{расч}}$  и интегральных интенсивностей наблюдаемых полос поглощения с рассчитанными абсолютными интенсивностями.

Схематическое изображение исследуемых молекул Т и R представлено на рис. 1. Геометрия молекулы Т определена по декартовым координатам атомов 2,6-ди-О-ацетил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-(6,6- $^2\text{H}_2$ ) производной талогексопиранозида [21]. Декартовы координаты атомов молекулы R получены по данным рентгеноструктурного анализа [19].



Для создания силового поля эпокисахаридов выбрана модель изолированной молекулы [33]. В качестве его начального приближения использованы параметры потенциальных функций [36, 39, 40], основанные на многочисленных рентгеноструктурных и спектроскопических данных. Дальнейшую параметризацию силового поля проводили при решении обратной спектральной задачи достижением соответствия моделируемых теоретических кривых поглоще-

Рис. 1. Схематическое изображение структуры и нумерация атомов молекул метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида (R) и метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-талогексопиранозида (T)

ния с экспериментальными ИК спектрами Т и R в кристаллическом состоянии. Изменялись только силовые коэффициенты, относящиеся к оксирановому циклу [35]. Полученные параметры для молекулы Т без последующего уточнения перенесены на молекулу R.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета частот, РПЭ и абсолютных интенсивностей нормальных колебаний, а также частоты максимумов полос поглощения экспериментальных ИК спектров молекул Т и R в кристаллическом состоянии представлены в таблице. Экспериментальные и теоретические спектральные кривые поглощения эпоксисахаридов изображены на рис. 2. Проведем анализ исследуемых спектров по условно сформированным интервалам, в которых находятся частоты схожих по форме колебаний.

**Область 1500—1210 см<sup>-1</sup>.** В работах [3—5] отмечалось, что метильное замещение атома водорода гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> в пиранозном цикле приводит к более разрешенной структуре спектра метил-глюкопиранозида в области 1500—1200 см<sup>-1</sup> по сравнению со спектрами незамещенных моносахаридов, где практически все полосы в данной области представляют собой суперпозицию большого числа близко расположенных полос поглощения. При наличии в глюкопиранозидах дополнительно к метильным заместителям сопряженного с пиранозным циклом оксиранового кольца (эпоксисахариды) спектр в области 1500—1200 см<sup>-1</sup> становится еще более структурированным. Спектры исследуемых эпоксисахаридов Т и R, разли-

*Наблюдаемые  $\nu^{\text{эксп}}$  [34, 38] и рассчитанные  $\nu^{\text{расч}}$  частоты (см<sup>-1</sup>), РПЭ (%) нормальных колебаний и абсолютные интенсивности  $A^{\text{расч}}$  (10<sup>16</sup> см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) полос поглощения в ИК спектре метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-талогексопиранозида (Т) и метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида (R) в области 1500—800 см<sup>-1</sup>*

$\nu^{\text{эксп}}$	$\nu^{\text{расч}}$	РПЭ	$A^{\text{расч}}$
1	2	3	4
1490	1490	71 HC6H, 14 C5C6H, 8 C6O6H	46,71
1475	1459	73 HC7H, 21 O1C7H	8,30
	1454	72 HC7H, 20 O1C7H	87,03
1445	1448	38 C6O6H, 22 O6C6H, 8 HC6H, 6 C5C6H, 6 O6C6, 5 C5C6	23,06
	1446	50 C2O2H, 6 C1C2H, 6 C1C2	32,12
	1441	88 HC7H, 6 O1C7H	22,38
1415	1431	18 C5C4H, 14 C4O3, 9 C3O3, 8 C2O2H, 8 C3C4, 5 C3C4H	11,66
1400	1397	24 C2C3H, 14 C4C3H, 12 C5C4H, 8 C3C4H, 8 O3C3H, 7 C3O3, 6 C2C3	7,50
1375	1368	23 O1C1H, 13 C1O1, 8 C2C1H, 7 C2O2H, 7 O5C1H, 6 C1O5	80,49
1350	1359	20 O5C5H, 12 C5O5, 9 C6C5H, 5 C5C6H, 5 C1O5, 5 C4C5	16,72
1337 пл.	1347	23 C2C1H, 12 O5C1H, 10 C3C2H, 8 C1C2H, 7 C1O5	104,20
1325	1319	35 C6C5H, 22 C4C5H, 12 C6O6H	138,10
1299	1281	15 C6O6H, 14 O6C6H, 14 C5C6H, 10 C4C5H, 6 C3C2H	2,60
1271	1273	15 O2C2H, 10 C3C2H, 10 O1C1H, 8 C2C1H, 7 O2C2, 5 C4C5H	8,28
1240	1246	18 C2C3H, 17 C5C4H, 10 C3C4H, 10 C4C3H, 8 C3O3, 8 C4O3, 5 O3C4H, 5 O3C3H	1,51
	1234	24 C1C2H, 14 C2O2H, 14 O5C1H, 7 C3C2H, 6 C1C2, 5 O2C2H, 5 O2C2	1,15
1192	1185	17 O5C5H, 17 C5O5, 10 C5C6H, 8 C1O5, 5 O6C6H	3,21
1155 пл.	1154	10 C4O3, 7 C1C2, 6 C2C3, 5 C3C2H, 5 O5C1H, 5 C1O5	3,14
	1150	23 C1O1, 18 C5C6H, 14 O6C6H, 12 O1C1H, 5 O5C1H, 5 C7O1	7,15
1130	1133	25 O6C6H, 21 C5C6H, 7 O2C2, 6 C1O1	1,77
1112	1123	22 O2C2H, 20 O2C2, 7 C7O1, 5 C3O3	0,11

## О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4
1105	1109	22 O6C6, 17 C5C6, 5 C6O6H, 5 O5C1H	0,40
1098	1096	29 O6C6, 9 C3O3, 8 C3C4, 5 C3O3C4, 5 O6C6H	1,20
1070	1077	24 C7O1, 8 C4O3, 5 O6C6H, 5 O5C1H, 5 O6C6	1,20
1057	1052	22 C7O1, 11 C4O3, 8 O2C2, 6 O1C7H, 6 C4C3O3	74,64
1049	1039	17 C5C6, 12 C3O3, 7 C3C4O3	36,85
1008	998	28 O1C7H, 11 C3C4, 9 C1O5	10,85
982	977	92 O1C7H	31,45
976	941	58 O1C7H, 7 C1O1	6,04
920	919	22 O6C6H, 15 C4C5, 12 C5C6H, 5 C4O3	31,34
890	881	19 C2C3, 7 C2C1O1, 7 C1C2, 5 C2C3H	79,32
819	825	27 C5C6H, 18 O6C6H, 15 C5O5, 6 C1O5	80,18
	1486	77 HC4H, 10 C3C4H	32,81
	1483	65 HC6H, 14 C5C6H, 10 C6O6H	33,43
1470	1461	79 HC7H, 15 O1C7H	16,32
1462	1454	69 HC7H, 24 O1C7H	10,10
1449	1448	34 C6O6H, 22 O6C6H, 11 HC6H, 6 C6O6, 5 C5C6	47,47
	1439	88 HC7H, 7 O1C7H	91,29
1412	1435	13 C3O2, 12 C4C3H, 11 C2O2, 10 C2C3, 9 C3C4H, 7 C1C2H, 6 C5C4H	128,10
1399	1400	22 C1C2H, 11 C3C2H, 8 C4C3H, 6 C5C4H, 6 C3C4H, 6 O2C2H, 5 C2C3H, 5 C2O2	39,48
1388	1389	13 O5C5H, 11 C6C5H, 9 C5C4H, 8 C4C3H, 7 C5O5, 6 C2C3H, 6 C3C4	42,30
1366	1343	11 C6O6H, 10 C4C5H, 9 C5C4H, 9 C3C4H, 9 O5C5H, 8 C4C5, 7 C5O5, 5 C5C6H	61,30
1351	1328	27 C6C5H, 14 C4C5H, 9 C3C4H, 7 C5C4H, 6 C6O6H	73,54
1341	1317	25 O1C1H, 17 C1O1, 13 O5C1H, 12 C1O5, 5 C6C5H	4,54
	1313	36 C2C1H, 15 O5C1H, 11 C1C2, 7 C1O5, 6 O1C1H	0,87
1271	1281	21 C5C6H, 20 C6O6H, 20 O6C6H, 15 C4C5H, 5 C6O6	8,64
1255	1242	18 C4C3H, 17 C1C2H, 10 C3C2H, 10 C2C3H, 7 C3O2, 7 C2O2, 5 O2C3H, 5 O2C2H	1,99
1202	1202	27 C3C4H, 20 C5C4H, 14 O5C5H	0,21
1165	1172	20 C3C4H, 10 C5O5, 7 O5C5H, 6 O5C1H, 6 C5C4H, 6 O1C1H	0,10
1145	1148	26 C5C6H, 18 O6C6H, 7 O5C1H, 7 C1O5, 5 C3O2	2,91
1133	1139	14 O6C6H, 14 C1O1, 12 C5C6H, 8 O1C1H, 7 C3C4H, 7 C7O1	1,45
	1118	10 O1C1H, 10 C4C5, 9 C3C4, 9 C6O6, 7 C2O2, 5 C5O5, 5 C1O1	0,02
1095	1109	17 C6O6, 13 C5C6, 7 C5C4H, 5 O6C6H, 5 C4C5, 5 C1O5	1,28
1085	1104	15 C7O1, 14 O6C6H, 8 C6O6, 5 C2C3	1,46
1075	1081	29 C7O1, 18 C6O6, 8 C5C6	130,90
1070	1076	14 C2O2, 10 C3O2, 8 C4C5, 7 C2C3O2, 6 C5C4H, 5 C3C2O2	13,59
1031	1056	17 C7O1, 11 C6O6, 10 C5C6, 5 O1C7H, 5 C3C4, 5 C2O2	20,47
	990	31 O1C7H, 10 O6C6H, 9 C3C4H, 5 C6C5O5	183,90
	974	88 O1C7H	22,79
960 пл.	959	42 O1C7H, 5 C3O2	107,40
	925	21 C3C4, 12 C2C3, 8 C5C4H, 5 C2C3C4, 5 C2C3O2	29,29
	915	20 O1C7H, 15 C5C4H, 8 C1O1, 6 C3C4H	1,46
	848	22 C5C6H, 19 O6C6H, 10 C3C4H, 9 C5C4H	24,05
	805	18 C5C6H, 11 O6C6H, 11 C1O5, 10 C5O5	126,30

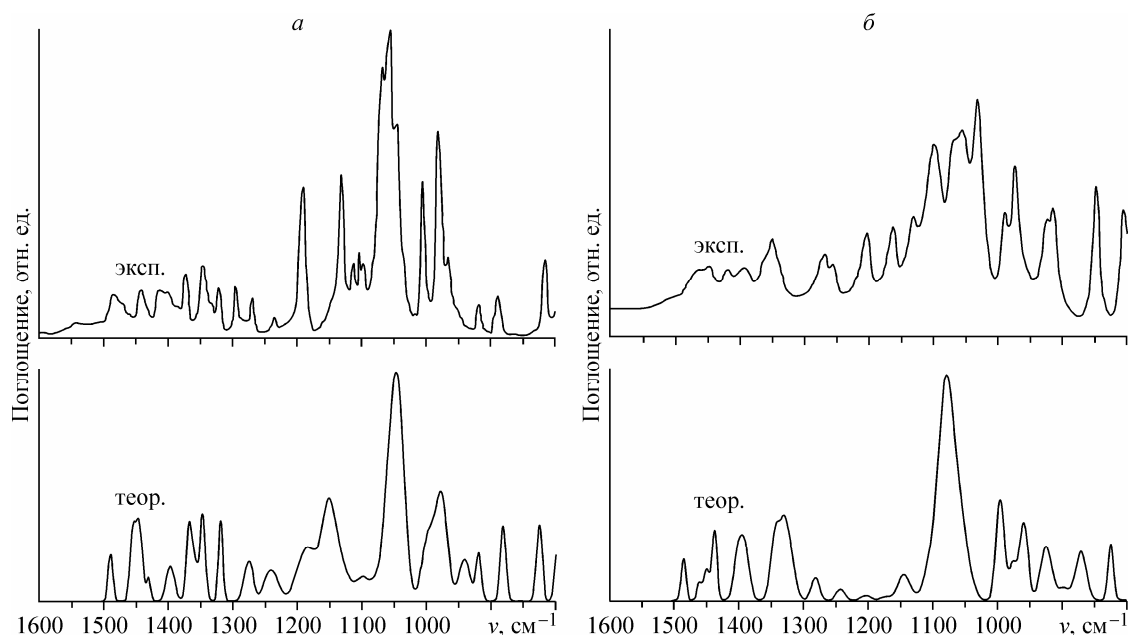


Рис. 2. Экспериментальный и теоретический ИК спектры поглощения метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галактопиранозида (а) и метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида (б) в области 1600—800  $\text{см}^{-1}$

чающиеся местом расположения эпоксигруппы в сопряженном пиранозно-оксирановом цикле, очень схожи в указанной области, за исключением диапазона 1330—1280  $\text{см}^{-1}$ . В этом достаточно широком ( $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ ) диапазоне отсутствуют полосы поглощения в спектре R, в спектре T наблюдаются две неперекрывающиеся интенсивные полосы около 1325 и 1299  $\text{см}^{-1}$ . В диапазонах 1500—1330 и 1280—1210  $\text{см}^{-1}$  спектральные кривые обоих эпоксисахаридов практически совпадают по форме и положению максимумов полос. На основе анализа расчетных данных, представленных в таблице, проведем отнесение экспериментальных полос последовательно в трех указанных выше спектральных диапазонах, рассматривая их в порядке убывания частоты.

В диапазоне 1500—1330  $\text{см}^{-1}$  самые высокочастотные полосы — в спектре T одна с выступами на частотах 1490 и 1475  $\text{см}^{-1}$  (1470 и 1462  $\text{см}^{-1}$  в спектре R), а вторая с максимумом при 1445  $\text{см}^{-1}$  (1449  $\text{см}^{-1}$  в спектре R) — связаны с характеристическими внутренними и внешними деформационными колебаниями метильной ( $\text{CH}_3$ ) и метиленовой ( $\text{CH}_2$ ) групп. Следующая за ними сложная полоса, имеющая максимумы на частотах 1415 и 1400  $\text{см}^{-1}$  в спектре T (1412, 1399, 1388  $\text{см}^{-1}$  в спектре R), обусловлена нехарактеристическими колебаниями сопряженного цикла, которые не локализуются у отдельных атомов и связей (T:  $\nu^{\text{расч}} = 1431, 1397 \text{ см}^{-1}$ , R:  $\nu^{\text{расч}} = 1435, 1400, 1389 \text{ см}^{-1}$ ). Эти колебания являются сложными деформационными колебаниями с одновременным участием углов CCH и OCH, расположенных у разных атомов углерода.

Самые интенсивные полосы рассматриваемой области 1500—1210  $\text{см}^{-1}$  лежат в интервале 1380—1330  $\text{см}^{-1}$ . Здесь в спектре T имеется интенсивная одиночная полоса при 1375  $\text{см}^{-1}$  (1366  $\text{см}^{-1}$  в спектре R) и интенсивная полоса при 1350  $\text{см}^{-1}$  с плечом около 1337  $\text{см}^{-1}$  (полоса с максимумами при 1351 и 1341  $\text{см}^{-1}$  в спектре R). Согласно расчету (см. таблицу), в указанный частотный интервал попадают три интенсивных колебания молекулы T с  $\nu^{\text{расч}} = 1368, 1359, 1347 \text{ см}^{-1}$ . Значительно худшее соответствие расчета с экспериментом для молекулы R (см. таблицу) в этом интервале ( $\nu^{\text{расч}} = 1343, 1328, 1317 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, связано с недостаточной точностью силового поля, которое было перенесено без изменения из молекулы T. Анализ полученных результатов для молекулы T и сопоставление их с данными для метил-глюкопиранозида [3, 4] позволяет отнести полосу при 1375  $\text{см}^{-1}$  в спектре T к характеристическому спектральному признаку оксиметильной группы у атома  $\text{C}_{(1)}$  ( $\nu^{\text{расч}} = 1368 \text{ см}^{-1}$ ). Спектроскопические признаки оксиметильных заместителей в  $\beta$ -D-глюкопиранозидах определены в [3, 5]. Одним из них является интенсивный пик на частоте 1401  $\text{см}^{-1}$ , вызванный деформацией уг-

лов  $O_{(1)}C_{(1)}H_{(1)}$  и  $O_{(5)}C_{(1)}H_{(1)}$  и растяжением связи  $C_{(1)}-O_{(1)}$ . Аналогичное этому колебанию по форме и интенсивности колебание молекулы Т, соответствующее интенсивной полосе при  $1375\text{ см}^{-1}$ , имеет расчетную частоту  $\nu^{\text{расч}} = 1368\text{ см}^{-1}$ .

Интенсивная полоса с максимумом при  $1350\text{ см}^{-1}$  и плечом около  $1337\text{ см}^{-1}$  вызвана двумя колебаниями пиранозного кольца с расчетными частотами  $1359$  и  $1347\text{ см}^{-1}$ . В оба колебания вовлечена связь  $C-O$ , включенная в пиранозное кольцо. В первом из них ( $\nu^{\text{расч}} = 1359\text{ см}^{-1}$ ) участвует фрагмент  $C_{(6)}-C_{(5)}H-O_{(5)}-C_{(1)}$ . Второе колебание локализуется вблизи атома  $C_{(1)}$ . Подобные колебания и соответствующие им экспериментальные полосы имеют место и в случае метил-гликопиранозидов [3–5]. В эпоксихааридах они существенно возрастают по интенсивности.

Следующие в сторону понижения частоты (диапазон  $1330-1260\text{ см}^{-1}$ ) две узкие интенсивные полосы при  $1325$  и  $1299\text{ см}^{-1}$  в спектре Т вызваны колебаниями, локализующимися у шестого углеродного атома. Полосе с пиком на частоте  $1325\text{ см}^{-1}$  соответствует колебание с  $\nu^{\text{расч}} = 1319\text{ см}^{-1}$ , связанное с деформацией углов  $CCN$  и  $CON$ , включающих атом  $C_{(6)}$ . Аналогичная полоса наблюдается в спектре метил-гликопиранозида. Полоса с пиком при  $1299\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебанием с  $\nu^{\text{расч}} = 1281\text{ см}^{-1}$ , основной вклад в РПЭ которого вносят деформации углов  $C_{(6)}O_{(6)}H$  и  $O_{(6)}C_{(6)}H$ . Данное колебание, обозначенное нами  $\nu(OCH)_6$  [1] в расчетах спектров нитратов метил-гликопиранозида, подвержено сильному влиянию замещения гидроксильных групп. Его частота возрастает примерно на  $20\text{ см}^{-1}$  при метил- и нитрозамещении в пиранозном кольце [1, 4]. В эксперименте это проявляется в частотном сдвиге ( $\sim 20\text{ см}^{-1}$ ) соответствующей данному колебанию полосы при  $1260\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\beta$ -D-глюкозы при переходе от  $\beta$ -D-глюкозы к метил-гликопиранозиду [4] и нитратам метил-гликопиранозида [1, 2, 6]. Как показывает расчет спектра молекулы Т, наличие эпокси группы также приводит к высокочастотному сдвигу полосы колебания  $\nu(OCH)_6$ .

В низкочастотном диапазоне  $1260-1210\text{ см}^{-1}$  шириной  $50\text{ см}^{-1}$  рассматриваемой области в спектре Т имеется только одна полоса средней интенсивности при  $1240\text{ см}^{-1}$  и аналогичная полоса при  $1255\text{ см}^{-1}$  в спектре R. Как известно [41, 42], для колебательных спектров соединений, содержащих оксирановый цикл, характерна полоса поглощения с частотой в максимуме около  $1250\text{ см}^{-1}$ , почти не чувствительная к структурным особенностям эпоксидов. Такой характерной полосой в спектрах эпоксихааридах является наблюдаемая в спектре Т изолированная полоса при  $1240\text{ см}^{-1}$  (при  $1255\text{ см}^{-1}$  в спектре R). Ей соответствует смешанное валентно-деформационное колебание с  $\nu^{\text{расч}} = 1246\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{\text{расч}} = 1242\text{ см}^{-1}$  в молекуле R), которое локализуется в пределах оксиранового цикла и непосредственно связанных с ним атомов.

**Область  $1210-950\text{ см}^{-1}$ .** Здесь лежат самые интенсивные полосы в спектрах эпоксихааридах. Известно, что незамещенные моносахариды в данной области спектра также имеют очень интенсивные полосы, в которых проявляются валентные колебания  $C-O$  и  $C-C$  и внешние деформационные колебания метиленовой группы [43]. В спектрах метил-гликопиранозидов и их нитратов [3–6], по сравнению с незамещенными моносахаридами, возникают изменения, связанные с наличием оксиметильной группы: усложняется структура многокомпонентной полосы в диапазоне  $1150-950\text{ см}^{-1}$ , выделяется узкий интенсивный пик в диапазоне  $1100-950\text{ см}^{-1}$ .

В диапазоне  $1210-1150\text{ см}^{-1}$  в спектре Т имеется очень интенсивная изолированная полоса при  $1192\text{ см}^{-1}$  (при  $1202\text{ см}^{-1}$  в спектре R) и выступ на частоте  $1155\text{ см}^{-1}$  (изолированная полоса при  $1165\text{ см}^{-1}$  в спектре R). В диапазоне  $1150-950\text{ см}^{-1}$  в спектре Т находится очень интенсивный пик при  $1130\text{ см}^{-1}$ . За ним следуют менее интенсивные полосы при  $1112$ ,  $1105$ ,  $1098\text{ см}^{-1}$  и широкая очень интенсивная многокомпонентная полоса с выступами на частотах  $1070$ ,  $1057$  и  $1049\text{ см}^{-1}$ . Далее расположены две очень интенсивные полосы: одна с максимумом около  $1008\text{ см}^{-1}$ , вторая — дублетная, с основным максимумом при  $982\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивным выступом при  $976\text{ см}^{-1}$ .

Полоса при  $1192\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентно-деформационным колебанием пиранозного цикла с расчетной частотой  $1185\text{ см}^{-1}$ . Аналогичное по форме колебание молекулы  $\beta$ -D-глюко-



зы вызывает появление в ее спектре широкой слабой полосы при  $1200\text{ см}^{-1}$ . Такое же колебание молекулы метил-гликопиранозидов приводит к наличию более интенсивной (по сравнению со спектром  $\beta$ -D-глюкозы) полосы при  $1187\text{ см}^{-1}$ .

Выступ на частоте  $1155\text{ см}^{-1}$  в спектре Т (R: пик при  $1165\text{ см}^{-1}$ ) представляет собой максимум полосы, которая характерна для циклического строения моносахаридов в диапазоне  $1170\text{—}1150\text{ см}^{-1}$ . При переходе от незамещенных моносахаридов к гликопиранозидам соответствующее этой полосе колебание сохраняет свою характеристичность и по форме, и по интенсивности при оксиметильном замещении гидроксильной группы у атома  $C_{(1)}$  [1—6]. Результаты расчета спектра молекулы Т, в соответствии с экспериментом, свидетельствуют, что наличие эпокси группы приводит к увеличению интенсивности данной полосы. Характерную полосу при  $1155\text{ см}^{-1}$  мы относим к колебанию с расчетной частотой  $1154\text{ см}^{-1}$ . Соседнее с ним по частоте колебание с  $\nu^{\text{расч}} = 1150\text{ см}^{-1}$  локализуется вблизи атома  $C_{(1)}$  и представляет собой колебание с преимущественным участием в нем молекулярного фрагмента  $O_{(5)}\text{—}C_{(1)}\text{—}H\text{—}O_{(1)}\text{—}C_{(7)}$ . Подобное колебание, определенное нами как деформационное колебание оксиметильной группы у атома  $C_{(1)}$  [3, 4], имеет место в молекулах метил-гликопиранозидов и нитратов метил-гликопиранозидов [6]. Оно формирует в спектрах этих соединений высокочастотное крыло сложной полосы в интервале  $1150\text{—}950\text{ см}^{-1}$ . Аналогичным образом происходит и формирование высокочастотного крыла этой мультиплетной полосы в спектре эпоксихаарида Т.

Интенсивный высокочастотный пик при  $1130\text{ см}^{-1}$  рассматриваемой широкой мультиплетной полосы в интервале  $1150\text{—}950\text{ см}^{-1}$  в спектре Т обусловлен колебанием с основными вкладами в РПЭ углов  $ОСН$  и  $ССН$ , включающих атом  $C_{(6)}$  ( $\nu^{\text{расч}} = 1133\text{ см}^{-1}$ ). Составляющие мультиплетную полосу компоненты с частотами в максимумах при  $1112, 1105, 1098\text{ см}^{-1}$  обусловлены смешанными валентными колебаниями боковых связей  $C\text{—}O$  и связей  $C\text{—}C$  пиранозного кольца ( $\nu^{\text{расч}} = 1123, 1109, 1096\text{ см}^{-1}$ ). Следующая за ними самая интенсивная в спектре Т диффузная полоса с выступами около  $1070, 1057$  и  $1049\text{ см}^{-1}$  вызвана колебаниями с большими вкладами в РПЭ связей  $C\text{—}O$  оксиметильной группы и оксиранового цикла ( $\nu^{\text{расч}} = 1077, 1052, 1039\text{ см}^{-1}$ ).

Интенсивные четко разделяющиеся полосы в низкочастотном интервале области при  $1008, 982, 976$  (пл.)  $\text{см}^{-1}$  обязаны колебаниям оксиметильной группы с расчетными частотами  $998, 977, 941\text{ см}^{-1}$  (R:  $\nu^{\text{экср}} = 990, 974, 960$  (пл.)  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{расч}} = 996, 976, 959\text{ см}^{-1}$ ). Подобного рода колебания происходят в метил-производных гликопиранозидов. Как показано в [3], выделение узкого интенсивного пика около  $\sim 990\text{ см}^{-1}$  в низкочастотной части мультиплетной полосы в интервале  $1150\text{—}950\text{ см}^{-1}$  можно считать признаком присутствия в моносахаридах оксиметильной группы у атома  $C_{(1)}$ . Выявлена [5] устойчивость данного спектрального признака к появлению дополнительного заместителя одинаковой структуры, а также соседних заместителей другого типа. Дополнительное замещение гидроксильной группы у атома  $C_{(4)}$  (4-О-метил- $\beta$ -метил-D-гликопиранозид, нитраты 4-О-метил- $\beta$ -метил-D-гликопиранозидов) приводит к увеличению интенсивности этой полосы [5, 6]. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают сделанные ранее заключения о спектроскопических признаках оксиметильных заместителей и их характеристичности.

**В области  $950\text{—}800\text{ см}^{-1}$**  в спектре Т расположены три полосы, достаточно широко отстоящие друг от друга. Благодаря этому факту и полному соответствию теоретического и экспериментального спектров в данной области отнесение этих полос не вызывает затруднений. Первые две из них, при  $920$  и  $890\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями с расчетными частотами  $919$  и  $881\text{ см}^{-1}$ , являются полосами, характерными для  $\alpha$ -аномера D-глюкозы и его производных. Наличие эпокси группы не влияет на их расположение в спектре, но приводит к заметному увеличению интенсивности данных полос. Третьей полосе, имеющей максимум при  $819\text{ см}^{-1}$ , соответствует колебание с  $\nu^{\text{расч}} = 825\text{ см}^{-1}$ , связанное с деформациями углов фрагмента  $C_{(5)}\text{—}C_{(6)}\text{H}_2\text{—}O_{(6)}$ , включающего атомы оксиметиленовой группы.

Для молекулы R используемое в расчете силовое поле не дает хорошего соответствия с экспериментом в данной области спектра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено детальное отнесение полос поглощения в ИК спектре метил-3,4-ангидро- $\alpha$ -D-галактопиранозида (Т) в области 1500—800 см<sup>-1</sup> и в диапазонах 1500—1380, 1260—950 см<sup>-1</sup> данной области в ИК спектре метил-2,3-ангидро-4-деокси- $\alpha$ -D-рибогексопиранозида (R) на основе полного расчета частот и абсолютных интенсивностей нормальных колебаний молекул и их сопоставления с соответствующими экспериментальными значениями. Для R в диапазонах 1380—1330 и 950—800 см<sup>-1</sup> силовое поле, перенесенное без изменения из молекулы Т, не дает хорошего соответствия результатов расчета с экспериментом.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают сделанные ранее заключения [3, 5, 6] о спектроскопических признаках оксиметильных заместителей в глюкопиранозидах и их характеристичности. Показано, что они сохраняют свою характеристичность при сопряжении пиранозного кольца с оксирановым циклом.

Установлено, в соответствии с экспериментом, что наличие эпокси группы приводит к возрастанию частоты колебания  $\nu(\text{OCH})_6$ , подверженного также сильному влиянию метил- и нитрозамещения гидроксильных групп. Это проявляется в частотных сдвигах ( $\sim 20$  см<sup>-1</sup>) соответствующей данному колебанию полосы при 1260 см<sup>-1</sup> в спектре  $\beta$ -D-глюкозы при переходе к метил-глюкопиранозиду, нитратам метил-глюкопиранозида (полоса около 1280 см<sup>-1</sup>) и к эпокси-сахаридам (полоса около 1299 см<sup>-1</sup>).

Полоса, характерная для оксиранового цикла, почти не чувствительна к структурным особенностям эпоксидов и проявляется в спектрах эпокси-сахаридов в узком диапазоне 1260—1240 см<sup>-1</sup>. Соответствующее полосе смешанное валентно-деформационное колебание локализуется в пределах оксиранового цикла и непосредственно связанных с ним атомов.

Полоса, которая характерна для пиранозного кольца и проявляется в спектрах моносахаридов циклического строения в диапазоне 1170—1150 см<sup>-1</sup>, при наличии эпокси группы увеличивается по интенсивности. (Для сравнения: при переходе от незамещенных моносахаридов к глюкопиранозидам соответствующее этой полосе колебание сохраняет свою характеристичность и по форме, и по интенсивности при оксиметильном замещении гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> [1—6].)

Наличие эпокси группы не влияет на расположение имеющихся в диапазоне 950—800 см<sup>-1</sup> двух полос при 920 и 890 см<sup>-1</sup>, которые являются признаками  $\alpha$ -аномера D-глюкозы и его производных, но приводит к заметному увеличению интенсивности данных полос.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korolevich M.V., Zhbankov R.G. // J. Mol. Struct. – 2000. – **556**. – P. 157 – 172.
2. Королевич М.В., Жбанков Р.Г., Матусевич Л.В. и др. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2001. – **68**. – С. 714 – 722.
3. Королевич М.В., Жбанкова М. Р. // Там же. – 2006. – **73**. – С. 721 – 727.
4. Королевич М.В., Жбанкова М.Р., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Жбанков Р.Г. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**. – С. 880 – 889.
5. Королевич М.В., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Жбанкова М. Р. // Там же. – 2008. – **49**. – С. 37 – 46.
6. Королевич М.В., Пиоттух-Пелецкий В.Н. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2008. – **75**. – С. 43 – 51.
7. Королевич М.В. Расчет и анализ интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах некоторых типов углеводов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск: Ин-т физики АНБ, 1987.
8. Korolevich M.V., Zhbankov R.G. / Eds. P. Carmona, R. Navarro and R. Hernanz. Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends (Proc. 7th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules). – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 569 – 570.
9. Химический энциклопедический словарь / Под общ. ред. И.А. Кнунянц. – М.: Сов. энциклоп., 1983.
10. Chemistry of the carbohydrates / Ed. W.W. Pigman and R.M. Groepp. – N. Y.: Academic Press, 1948.
11. Schuerch C. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. – 1981. – **39**. – P. 157 – 212.
12. Williams N.R. // Ibid. – 1970. – **25**. – P. 109 – 179.
13. Defaye J. // Ibid. – P. 181 – 228.
14. Selective organic transformations / Ed. B.S. Thyagarajan. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1972.
15. Peat S. // Adv. Carbohydr. Chem. – 1946. – **2**. – P. 37 – 77.
16. Reeves R.E. // Annu. Rev. Biochem. – 1958. – **27**. – P. 15 – 34.

17. Durette P.L., Horton D. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. – 1971. – **26**. – P. 49 – 125.
18. Eliel E.L., Allinger N.L., Angyal S.J., Morrison G.A. Conformational analysis. – N. Y.: Wiley, 1966.
19. Krajewski J.W., Gluzinski P., Urbanczyk-Lipkowska Z. et al. // Carbohydr. Res. – 1985. – **144**. – P. 13 – 22.
20. Krajewski J.W., Urbanczyk-Lipkowska Z., Gluzinski P., Banaszek A. // Ibid. – 1989. – **194**. – P. 31 – 36.
21. Krajewski J.W., Gluzinski P., Banaszek A. et al. // Ibid. – 1988. – **173**. – P. 145 – 149.
22. Krajewski J.W., Gluzinski P., Banaszek A. et al. // Ibid. – 1987. – **166**. – P. 13 – 18.
23. Krajewski J.W., Gluzinski P., Urbanczyk-Lipkowska Z., Zamojski A. // Ibid. – 1986. – **148**. – P. 1 – 11.
24. Krajewski J.W., Gluzinski P., Urbanczyk-Lipkowska Z., Banaszek A. // Ibid. – 1984. – **125**. – P. 203 – 216.
25. Krajewski J.W., Gluzinski P., Banaszek A. // Ibid. – 1990. – **203**. – P. 195 – 203.
26. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г. // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**. – С. 112 – 118.
27. Андрианов В.М., Кириллова С.Г., Жбанков Р.Г. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**. – С. 148 – 151.
28. Andrianov V.M., Kirillova S.G., Zhbankov R.G. // J. Mol. Struct. – 1997. – **412**. – P. 103 – 113.
29. Андрианов В.М., Кириллова С.Г., Жбанков Р.Г. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1995. – **62**. – С. 62 – 71.
30. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г. // Там же. – 2001. – **68**. – С. 154 – 179.
31. Kirillova S.G., Andrianov V.M., Prikhodchenko L.K. et al. / J. Greve, G.J. Puppels, C. Otto (Eds.) Spectroscopy of biological molecules: New directions. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers, 1999. – P. 325 – 326.
32. Kirillova S.G., Andrianov V.M., Zhbankov R.G. // Theor. Chem. Acc. – 1999. – **101**. – P. 215 – 222.
33. Кириллова С.Г., Андрианов В.М., Жбанков Р.Г. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2003. – **70**. – С. 320 – 328.
34. Андрианов В.М. Проявления структурных факторов в колебательных спектрах углеводов. Дис. ... докт. физ.-мат. Наук. – Минск: Ин-т физики АНБ, 2003.
35. Дашевский В.Г. // Журн. структур. химии. – 1970. – **11**. – С. 912 – 918.
36. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986.
37. Приходченко Л.К., Колосова Т.Е., Жбанков Р.Г. и др. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1994. – **61**. – С. 17 – 18.
38. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г., Дашевский В.Г. // Журн. структур. химии. – 1980. – **21**. – С. 35 – 41.
39. Андрианов В.М., Жбанков Р.Г., Дашевский В. Г. // Там же. – 1980. – **21**. – С. 42 – 47.
40. Кириллова С.Г. Стереизомерия и колебательные спектры эпоксихахаридов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск: Ин-т физики АНБ, 2003.
41. Bomstein J. // Anal. Chem. – 1958. – **30**. – P. 544 – 546.
42. Patterson W.A. // Ibid. – 1954. – **26**. – P. 823 – 835.
43. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972.